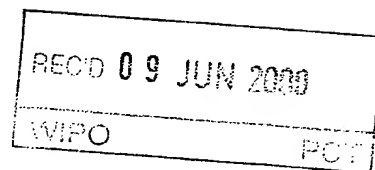


Helsinki 20.4.2000

PCT/FI 00 / 00221

#100/221  
4

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT



Hakija  
Applicant

Nextrom Holding S.A.  
Ecublens-Lausanne, Switzerland

Patenttihakemus nro  
Patent application no

990613

Tekemispäivä  
Filing date

18.03.1999

Kansainvälinen luokka  
International class

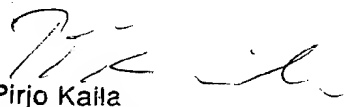
C08F

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Menetelmä silloitetun polymeerituotteen valmistamiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and abstract originally filed with the Finnish Patent Office.

  
Pirjo Kaila  
Tutkimussihteeri

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 300,- mk  
Fee 300,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328  
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

## Menetelmä silloitetun polymeerituotteen valmistamiseksi

Keksintö koskee menetelmää silaanilla silloitetun polymeerituotteen valmistamiseksi.

5 On tunnettua, että polymeerien, kuten polyeteenin ja muiden polyolefiinien, ominaisuuksia voidaan modifioida silloittamalla. Esimerkiksi polyeteeniä voidaan silloittaa käyttäen peroksidi-initiaattoria, hydrolysoituvaa silaaniyhdistettä ja kondensointikatalysaattoria, kuten on kuvattu US-patenttijulkaisuissa 3 646 155 ja 4 117 195. Mainittu menetelmä voidaan suorittaa  
10 siten, että polyeteeniä, peroksidia, esimerkiksi dikumyyliperoksidia, silaaniyhdistettä, esimerkiksi vinyylitrimetoksisilaania tai vinyylitrietoksisilaania ja kondensointikatalysaattoria, esimerkiksi dibutyylitinadilauraattia, syötetään suulakepuristimeen ja suulakepuristetaan, jolloin saadaan oksastettu tuote, jota siten käsitellään kondensointiolosuhteissa veden tai vesihöyryn läsnäollessa  
15 silloitetun tuotteen saamiseksi.

Tunnettuihin silloitusprosesseihin liittyy usein ongelmia pyrittäessä tasalaatuisen tuotteeseen. Tällaisia ongelmia esiintyy erityisesti silloin, kun prosessi on jatkuva. Esimerkiksi muodostettaessa kaapeleiden ja johtimien eristeitä jatkuvalla silloitusmenetelmällä, jolloin tuotantolinja on pitkä, saattaa  
20 muodostua tuotetta, jota laadun epätasaisuuden vuoksi ei voida käyttää. Tällöin myös taloudelliset menetykset voivat olla suuria. Erityisesti kaapeleiden ja johtimien eristeiden valmistuksessa tasalaatuisen tuotteen saaminen on erittäin tärkeää. Tämä pätee tietysti myös muiden tuotteiden, kuten putkien, valmistuksessa, jossa käytetään jatkuvaa prosessia ja pitkää tuotantolinjaa.

25 Kaapeleiden ja johtimien eristeiden yhteydessä eristeiden silloitusasteella on olennainen merkitys, koska silloitusaste vaikuttaa suoraan tuotteen sähköisiin ja termomekaanisiin ominaisuuksiin sekä pitkäkestoisuusominaisuuksiin. Silloitusasteeseen vaikuttavat lähinnä sulakepuristimeen syötettävien aineosien määrät, itse silloitusolosuhteet, paineet ja lämpötilat ja myös  
30 suulakepuristimen koko. Esimerkiksi eristettäessä johdinta tai kaapelia silloittamalla polyeteeniä edellä mainituissa US-patenttijulkaisuissa kuvatulla tavalla silloitusasteeseen vaikuttavat peroksidi-initiaattorin, silaaniyhdisteen ja kondensointikatalysaattorin määrät. Kyseisiä määriä vaihtelemalla voidaan vaikuttaa eristeen ominaisuuksiin. Tähän asti silloitusasteen määrittäminen on suori-  
35 tettu manuaalisesti laboratoriossa, jolloin kondensointiolosuhteissa suoritettua käsittelyn jälkeen saadusta silloitetusta tuotteesta on otettu näyte, joka on

analysoitu. Mikäli silloitusaste on ollut epätydyttävä, lähtökomponenttien syöttöä on säädetty uudelleen halutun tuotteen saamiseksi. Ongelmana kuitenkin on, että jatkuvan prosessin reaktio-olosuhteissa voi usein tapahtua ei-toivottuja muutoksia, jotka vaikuttavat haitallisesti lopputuotteen ominaisuuksiin. Manuaalisen analyysin hitaudesta johtuen saattaa ehtiä muodostua erittäin paljon huonolaatuista tuotetta, mikä tietysti aiheuttaa taloudellista tappiota. Esimerkiksi eristettäessä kaapeleita ja johtimia, jolloin tuotantolinja on pitkä, hylkytavarana määrä voi olla erittäin suuri, jos komponenttien syötön säätely tapahtuu lopullisen tuotteen manuaalisesti saatujen analyysitulosten perusteella.

On myös huomattava, että vapaalla silaanilla on syövyttävä vaikutus etenkin alumiinijohtimiin. Peroksidijäämät puolestaan heikentävät muovin pitkäkestoisuusstabiilisuutta. Molempien näiden aineiden jäämien minimointi parantaa siten kaapelin pitkäkestoisuusominaisuuksia.

Nyt on havaittu, että edellä mainitut epäkohdat voidaan välttää, jos aikaisemmassa vaiheessa, ennen silloitusta määritetään polymeerin oksastusaste ja sen perusteella säädetään prosessiin syötettävien aineiden määriä. Silloitusprosessissa välituotteena saatavan oksastetun polymeerin oksastusasteen on oltava riittävän korkea, jotta lopputuotteelle saadaan tarpeeksi korkea silloitustaso (yli 60 %). Määrittämällä oksastusaste on line -menetelmällä, valmistusprosessia häiritsemättä ja säätämällä saadun tuloksen perusteella jatkuvasti lähtökomponenttien määriä voidaan näin ollen varmistaa syntyvän tuotteen laatu, jolloin myös hylkytavarana määrä vähenee.

Esillä oleva keksintö koskee siten menetelmää silaanilla silloitetun polymeerituotteen valmistamiseksi, jossa menetelmässä polymeeria, silaania, initiaattoria ja silloituskatalyyttiä sekä mahdollisia lisäaineita syötetään suulakepuristimeen ja suulakepuristetaan, minkä jälkeen saatu oksastettu materiaali silloitetaan veden ja katalyytin avulla silloitetun polymeerituotteen saamiseksi. Menetelmälle on tunnusomaista, että oksastetun materiaalin oksastusaste määritetään on line -menetelmällä ja saadun tuloksen perusteella säädetään jatkuvasti suulakepuristimeen syötettävien komponenttien määriä halutun oksastusasteen saamiseksi.

Oksastusasteen määrittäminen suoritetaan sopivasti siten, että mitataan oksastetun tuotteen vapaan ja oksastuneen silaanin pitoisuudet. Tämä tapahtuu edullisesti IR-spektrofotometrillä käyttäen läpivirtauskyvettä. Vapaan silaanin pitoisuus määritetään mittaamalla silaanin IR-spektrissä kohdalla  $810\text{ cm}^{-1}$  esiintyvän absorptiopiikin pinta-ala, kun taas oksastuneen silaanin

pitoisuus mitataan vastaavalla tavalla absorptiopiikistä  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Kalibroinnissa käytetään tunnettuja, oksastettuja polyeteeni-silaaniseoksia, joiden silaani-pitoisuus, samoin kuin vastaavan oksastuneen materiaalin silaanipitoisuus, on määritetty esimerkiksi NMR-spektroskooppisesti. Koska polymeerin silaaniok-

5 sastuksessa käytetään initiaattorina reaktiossa kuluvaa peroksidia, on sen määrän oltava sopiva, alunperin noin 0,1 paino-%, jotta silaani, jonka määrä on noin 0,8 -2 paino-%, saadaan tehokkaasti oksastettua ilman, että tapahtuu oksastumista häiritsevää suoraa silloittumista ilman silaania. Hyvin oksaste-

10 tussa materiaalissa jäännösperoxidin määrä on hyvin vähäinen, tuskin mitat-

Peroksidin pitoisuutta voidaan niinkään seurata IR-spektroskooppisesti mittaamalla  $1155\text{ cm}^{-1}$ :n kohdalla olevan absorptiopiikin pinta-alaa. Kalibrointi suoritetaan samalla tavalla kuin silaanin tapauksessa. Koska oksastusasteen määrittäminen suoritetaan käyttäen jatkuvaa on line -mittausmenetelmää,

15 saadaan tulokset nopeasti, jolloin myös tarvittaessa voidaan nopeasti vaikuttaa lähtökomponenttien syöttöön. Mittaustulosten perusteella lähtökomponenttien syöttöä voidaan myös automaattisesti säädellä tietokoneen avulla alla kuvatulla tavalla.

Säätäminen voi perustua esim. algoritmiin, joka voi olla tyypiltään

20 ns. sumea säädin (fuzzy logic). Seuravana esimerkit mittauksista ja säädöistä annosteltaessa toisaalta silaani-peroksidiseosta ja toisaalta silaania ja peroksidia erikseen.

#### Esimerkki 1 Syötetään valmista silaani-peroksidi-seosta

25

Mittaus (määrä)			Ohjaus (määrä)
oksastunut silaani	vapaa silaani	vapaa peroksi	silaani-peroksidi-seoksen syöttö
matala	matala	matala	lisää
matala	matala	korkea	lisää hieman
matala	korkea	matala	lisää hieman
matala	korkea	korkea	seis
korkea	matala	matala	hyvä
korkea	matala	korkea	vähennä hieman
korkea	korkea	matala	vähennä hieman
korkea	korkea	korkea	vähennä

## Esimerkki 2 Syötetään silaania ja peroksidia erikseen

Mittaus (määrä)			Ohjaus (määrä)	
oksastunut silaani	vapaa silaani	vapaa peroksi	silaanin syöttö	peroksidin syöttö
matala	matala	matala	lisää	lisää
matala	matala	korkea	lisää	-
matala	korkea	matala	hyvä	lisää
matala	korkea	korkea	seis	seis
korkea	matala	matala	hyvä	hyvä
korkea	matala	korkea	hyvä	vähennä
korkea	korkea	matala	vähennä	hyvä
korkea	korkea	korkea	vähennä	vähennä

5 Tyypillisiä silloitettavia polymeerejä, joiden oksastusastetta voidaan säädellä keksinnön mukaisella menetelmällä, ovat polyolefiinit, edullisesti polyeteeni ja polypropeeni. Silloitettu tuote on edullisesti kaapelin tai johtimen eriste, muoviputki tai -profiili. Silloituskatalyytti on edullisesti dibutyylitinadilaaraatti. Oksastusaineena käytetään hydrolysoituvaa silaaniyhdistettä, edullisesti vinyylitrimetoksisilaania, ja initiaattori on tyypillisesti peroksidiyhdiste, edullisesti dikumyyliperoksidi. Tavanomaisia lisäaineita ovat esimerkiksi anti-

10 oksidantit ja väriaineet.

Oksastuksen jälkeen materiaali silloitetaan veden ja katalyytin avulla. Heti polymeerituotteen riittävän jäähdytyksen jälkeen silloitusaste voidaan määrittää edelleen ajon aikana, esimerkiksi käyttäen hyväksi termome-

15 kaanista analysaattoria, jolla mitataan materiaalin elastisia ominaisuuksia. Mittauksessa ohutta mittapäättä painetaan vakiokuormituksella silloitettua materiaalia vastaan, ja elastisen painuman suuruus, joka riippuu polymeerin silloitusasteesta, lämpötilasta ja mittapäähän kohdistetusta kuormituksesta, rekisteröidään. Rekisteröityjä painuma-arvoja verrataan vastaavalla materiaalilla,

20 samassa lämpötilassa mitattuun kalibrointikäyrään jolloin saadaan selville painumaa vastaava silloitusaste. Silloitusasteen mittauksesta saatujen tietojen ja oksastusasteen mittausarvojen sekä muiden mitattujen ajoparametrien kanssa saadaan takaisinkytkentä valmiin tuotteen laadusta valmistusprosessiin. Takaisinkytkentä valmiin tuotteen laadusta tuotantoprosessiin helpottaa olennai-

25 sesti oikeiden ajoparametrien löytämistä eri raaka-aineille ja toisaalta mahdollistaa myös tuotantolinjan automaattisen laadunvalvonnan.

- Yksinkertaisimmillaan termomekaanisen analysaattorin voi muodostaa kaksi vastakkaisilta suunnilta kaapelia tai muuta ajettavaa polymeerituotetta vastaan painettua pyörää, jossa toista pyörää painetaan tunnetulla voimalla ja pyörän painuma tuotteeseen mitataan, sekä rekisteröintilaitteisto
- 5 painumien ja myös materiaalin lämpötilan rekisteröimiseksi. Laitteistoesimerkki esittää vain yhden tavan mitata linjalla ajon aikana tuotteen elastisia ominaisuuksia, eikä esimerkkiä ole tarkoitettu rajoittamaan patentin suojapiiriä.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä silaanilla silloitetun polymeerituotteen valmistamiseksi, jossa menetelmässä polymeeria, oksastusainetta, initiaattoria ja silloitus-  
5 katalyyttiä sekä mahdollisia lisäaineita syötetään suulakepuristimeen ja suulakepuristetaan, minkä jälkeen saatu oksastettu materiaali silloitetaan veden ja katalyytin avulla silloitetun polymeerituotteen saamiseksi, t u n n e t t u siitä, että oksastetun materiaalin oksastusaste määritetään on line -menetelmällä ja saadun tuloksen perusteella säädetään jatkuvasti suulakepuristimeen syötet-  
10 tävien komponenttien määriä halutun oksastusasteen saamiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksastusasteen määrittäminen suoritetaan käyttäen IR-spektrometriaa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi käsittää silloitetun polymeerituotteen silloitusasteen määri-  
15 tyksen.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että silloitusasteen määrittäminen suoritetaan käyttäen termomekaanista analyysia.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri on polyeteeni.  
20

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksastusaine on silaanihdiste.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että silaanihdiste on vinyylitrimetoksisilaani.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että initiaattori on peroksidi.  
25

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että initiaattori dikumyyliperoksidi.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että silloituskatalyysaattori on dibutyylitinadilauraatti.  
30

11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että silloitettu tuote on kaapelin tai johtimen eriste.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että silloitettu tuote on putki.

### (57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää silaanilla silloitetun polymerituotteen valmistamiseksi, jossa menetelmässä polymeria, oksastusainetta, initiaattoria ja silloituskatalyyttiä sekä mahdollisia lisäaineita syötetään suulakepuristimeen ja suulakepuristetaan, minkä jälkeen saatu oksastettu materiaali silloitetaan veden ja katalyytin avulla silloitetun polymerituotteen saamiseksi. Menetelmän mukaan oksastetun materiaalin oksastusaste määritetään on line -menetelmällä ja saadun tuloksen perusteella säädetään jatkuvasti suulakepuristimeen syötettävien komponenttien määriä halutun oksastusasteen saamiseksi.

### (57) Sammandrag

Uppfinningen avser förfarande för framställning av en med silan tvärbunden polymerprodukt, vid vilket förfarande en polymer, ett ympningsmedel, en initiator och en tvärbindningskatalysator samt eventuella tillsatsmedel matas till en extruder och extruderas, varefter det ympade materialet tvärbinds med hjälp av vatten och katalysatorn för erhållande av en tvärbunden polymerprodukt. Enligt förfarandet bestäms ympningsgraden för det ympade materialet medelst on line -förfarande och på basen av det erhållna resultatet regleras mängderna av komponenterna, som matas till extrudern, kontinuerligt för erhållande av den önskade ympningsgraden.